

学校编码: 10384

分类号_____密级_____

学号: 20520091151380

UDC _____

厦 门 大 学

硕 士 学 位 论 文

二氧化钛纳米刺球及核壳结构的制备与其 性能表征

Synthesis and characterization of sea-urchin-like titanium
dioxide and core-shell nanostructure

李 行 璐

指导教师姓名: 韩 国 彬 教授

专 业 名 称: 物 理 化 学

论文提交日期: 2012 年 06 月

论文答辩时间: 2012 年 06 月

学位授予日期: 2012 年 月

答辩委员会主席: _____

评 阅 人: _____

2012 年 6 月

厦门大学学位论文原创性声明

本人呈交的学位论文是本人在导师指导下,独立完成的研究成果。本人在论文写作中参考其他个人或集体已经发表的研究成果,均在文中以适当方式明确标明,并符合法律规范和《厦门大学研究生学术活动规范(试行)》。

另外,该学位论文为()课题(组)的研究成果,获得()课题(组)经费或实验室的资助,在()实验室完成。(请在以上括号内填写课题或课题组负责人或实验室名称,未有此项声明内容的,可以不作特别声明。)

声明人:

年 月 日

厦门大学学位论文著作权使用声明

本人同意厦门大学根据《中华人民共和国学位条例暂行实施办法》等规定保留和使用此学位论文，并向主管部门或其指定机构送交学位论文（包括纸质版和电子版），允许学位论文进入厦门大学图书馆及其数据库被查阅、借阅。本人同意厦门大学将学位论文加入全国博士、硕士学位论文共建单位数据库进行检索，将学位论文的标题和摘要汇编出版，采用影印、缩印或者其它方式合理复制学位论文。

本学位论文属于：

（ ） 1.经厦门大学保密委员会审查核定的保密学位论文，
于 年 月 日解密，解密后适用上述授权。

（ ☒ ） 2.不保密，适用上述授权。

（请在以上相应括号内打“√”或填上相应内容。保密学位论文应是已经厦门大学保密委员会审定过的学位论文，未经厦门大学保密委员会审定的学位论文均为公开学位论文。此声明栏不填写的，默认为公开学位论文，均适用上述授权。）

声明人（签名）：

年 月 日

目 录

摘要.....	I
英文摘要.....	III
第一章 前言.....	1
1.1 纳米材料概述.....	1
1.1.1 纳米材料的基本概念.....	1
1.1.2 纳米材料的特性.....	1
1.1.3 纳米复合材料的简介.....	3
1.1.4 纳米复合材料的应用和发展前景.....	5
1.2 纳米材料的合成.....	8
1.2.1 纳米粒子制备的方法.....	8
1.2.2 纳米核壳结构的制备.....	9
1.3 本论文的目的和意义.....	12
第二章 理论部分.....	14
2.1 溶胶-凝胶法.....	14
2.1.1 钛基前躯体的溶胶凝胶过程.....	15
2.1.2 硅基前躯体的溶胶凝胶过程.....	17
2.2 微乳液法.....	19
2.3 奥斯瓦尔德熟化机理.....	22
2.4 TiO ₂ 纳米光催化原理.....	23
第三章 实验部分.....	25
3.1 试剂.....	25
3.1.1 实验所用的试剂.....	25
3.1.2 溶液配制.....	26
3.2 主要器材.....	26
3.2.1 常规器材.....	26
3.2.2 常规器材清洗处理.....	26
3.3 实验方法.....	27
3.3.1 合成纳米粒子的实验.....	27

3.3.2 清洗、浓缩纳米粒子和测试制样的方法.....	28
3.3.3 扫描电子显微镜表征.....	29
3.3.4 透射电子显微镜测定.....	29
3.3.5 粒度分布和 Zeta 电位分析仪.....	29
3.3.6 紫外光谱仪测定 (UV-vis)	31
3.3.7 X 射线衍射测定 (XRD).....	31
3.3.8 光催化性能表征.....	31
第四章 TiO₂ 纳米刺球的制备和表征.....	32
4.1 TiO₂ 纳米刺球制备.....	32
4.1.1 球形 TiO ₂ 纳米粒子的制备.....	32
4.1.2 TiO ₂ 纳米刺球的制备.....	33
4.2 Au@SiO₂@TiO₂ 核壳结构纳米刺球的制备.....	33
4.2.1 金纳米粒子的制备.....	33
4.2.2 Au@SiO ₂ 纳米粒子的制备.....	33
4.2.3 Au@SiO ₂ @TiO ₂ 纳米粒子的制备.....	34
4.2.4 Au@SiO ₂ @TiO ₂ 核壳结构纳米刺球的制备.....	34
4.3 TiO₂ 纳米刺球及其核壳结构表征.....	34
4.3.1 TiO ₂ 纳米刺球的 SEM 表征.....	35
4.3.2 Au@SiO ₂ @TiO ₂ 纳米核壳结构的 SEM 表征.....	36
4.3.3 Au @SiO ₂ @TiO ₂ 的 TEM 表征.....	38
4.3.4 动态光散射 (DLS) 测定结果.....	40
4.3.5 XRD 测定结果.....	41
4.3.6 光催化性能表征.....	42
4.4 TiO₂ 纳米刺球的合成机理初探.....	45
4.5 小结.....	45
第五章 Au@SiO₂ 纳米复合材料的制备和表征.....	47
5.1 软模板法合成 Au@SiO₂ 纳米复合材料.....	49
5.1.1 Au@SiO ₂ 纳米复合材料制备.....	49
5.1.2 Au@SiO ₂ 纳米复合材料形貌的调控以及 SEM 表征.....	50

5.1.3 小结.....	53
5.2 反相微乳液法合成 Au@SiO₂ 纳米复合材料.....	54
5.2.1 Au@SiO ₂ 纳米复合材料制备.....	54
5.2.2 动态光散射表征正己烷/DDAB/水反相微乳液.....	54
5.2.3 Au@SiO ₂ 纳米复合材料表征.....	54
5.2.4 小结.....	55
第六章 总结.....	57
参考文献.....	59
致谢.....	70

Contents

Abstract in Chinese.....	I
Abstract in English.....	III
Chapter 1 Introduction.....	1
1.1 The overview of nanomaterials.....	1
1.1.1 The conception of nanomaterials.....	1
1.1.2 The characteristic of nanomaterials.....	1
1.1.3 The brief introduction of composite nanomaterials.....	3
1.1.4 The perspective and application of composite nanomaterials.....	5
1.2 The synthesis of nanomaterials.....	8
1.2.1 The methods to synthesize nanoparticles.....	8
1.2.2 The methods to synthesize core-shell nanostructures.....	9
1.3 The Significance of this Article.....	12
Chapter 2 Theory.....	14
2.1 Sol-Gel Method.....	14
2.1.1 Sol-gel process of titanium dioxide.....	15
2.1.2 Sol-gel process of silica.....	17
2.2 Microemulsion Method.....	19
2.3 Ostwald Ripening Mechanism.....	22
2.4 TiO₂ photocatalytic Mechanism.....	23
Chapter 3 Experiment.....	25
3.1 Reagents.....	25
3.1.1 Reagents.....	25
3.1.2 Preparation of solutions.....	26
3.2 Materials.....	26
3.2.1 Materials.....	26
3.2.2 The cleaning methods of materials.....	26
3.3 Experiment Methods.....	27
3.3.1 Synthesis of nanoparticles.....	27
3.3.2 Cleaning, concentrate and preparation of samples.....	28
3.3.3 The SEM characterization.....	29
3.3.4 The TEM characterization.....	29

3.3.5 The size distribution characterization.....	29
3.3.6 The UV-vis characterization.....	31
3.3.7 The XRD characterization.....	31
3.3.8 The photo catalytic activity characterization.....	31
Chapter 4 Synthesis and characterization of the sea-urchin-like titanium dioxide nanoparticles.....	32
4.1 Synthesis the sea-urchin-like titanium dioxide nanoparticles.....	32
4.1.1 Synthesis the titanium dioxide nanoparticles.....	32
4.1.2 Synthesis the sea-urchin-like titanium dioxide nanoparticles.....	33
4.2 Synthesis the core-shell nanostructure of Au@SiO₂@TiO₂.....	33
4.2.1 Synthesis the gold nanoparticles.....	33
4.2.2 Synthesis the Au@SiO ₂	33
4.2.3 Synthesis the Au@SiO ₂ @TiO ₂	34
4.2.4 Synthesis the core-shell nanostructure of Au@SiO ₂ @TiO ₂	34
4.3 Characterization of synthesized nanoparticles.....	34
4.3.1 The SEM characterization of sea-urchin-like TiO ₂ nanoparticles.....	35
4.3.2 The SEM characterization of Au@SiO ₂ @TiO ₂	36
4.3.3 The TEM characterization of Au@SiO ₂ @TiO ₂	38
4.3.4 The size distribution characterization.....	40
4.3.5 The XRD characterization.....	41
4.3.6 The photo catalytic activity characterization.....	42
4.4 The mechanism of synthesis sea-urchin-like TiO₂ nanoparticles.....	45
4.5 Conclusions.....	45
Chapter 5 Synthesis the composite Au@SiO₂ nanomaterials.....	47
5.1 Soft-template method to synthesize Au@SiO₂ nanomaterials.....	49
5.1.1 Synthesis of Au@SiO ₂ nanomaterials.....	49
5.1.2 Control the morphology of Au@SiO ₂ and SEM characterization.....	50
5.1.3 Conclusions.....	53
5.2 Reversed Microemulsion Method to synthesize Au@SiO₂.	54
5.2.1 Synthesis of Au@SiO ₂ nanomaterials	54
5.2.2 The DLS characterization of hexane/DDAB/water microemulsion.....	54
5.2.3 The characterization of Au@SiO ₂ nanomaterials.....	54
5.2.4 Conclusions.....	55

Chapter 6 Conclusion.....	57
References	59
Acknowledgements	70

厦门大学博硕士论文摘要库

摘 要

纳米核壳结构材料作为一种新型的纳米复合材料,在纳米科学领域逐渐成为重要的研究热点和发展趋势,核壳结构之所以备受全球科研工作者的青睐,是由于核壳结构相对于单一组分的纳米材料,它的物化性质有着十分显著的改善,这对于提高该材料在其他领域的应用价值有着重要的意义。

本论文采用溶胶-凝胶法、软模板法和反相微乳液法制备具有光催化活性的 TiO_2 作为壳层的核壳结构纳米材料和 SiO_2 作为壳层的核壳结构纳米材料,而最主要的研究内容是用溶胶-凝胶法并结合刻蚀-生长法制备出表面刺状的 TiO_2 纳米粒子和表面刺状的 TiO_2 核壳结构的纳米粒子,探索其刻蚀-生长机理以及不同刻蚀程度对光催化活性的影响;并同时研究溶胶-凝胶法、软模板法和反相微乳液法制备核壳结构的纳米粒子的优缺点。

采用溶胶-凝胶法并结合刻蚀-生长法制备的表面刺状的 TiO_2 纳米结构经扫描电镜 (SEM) 和透射电镜 (TEM) 表征,表征结果表明纳米的刺球结构明显,其内部疏松多孔;动态光散射 (DLS) 数据表明了所制备的刺球形 TiO_2 纳米粒子的粒径分布较为均一,粒径为 420 nm 左右且具有较好的单分散性。与此同时,将所获得的不同的 TiO_2 纳米结构应用于光催化性质的表征,其结果表明焙烧后的 TiO_2 纳米刺球具有锐钛矿型结构,并有着良好的光催化性能。其刻蚀-生长机理初步推断为先刻蚀再生长的 Ostwald ripening (奥斯瓦熟化) 机理,即介孔晶体在热力学控制下,经过长时间的缓慢刻蚀再生长过程从而达到热力学较稳定的结构。该方法相比较现有成熟的水热法制备 TiO_2 纳米刺球的方法而言,所需要的设备和步骤都相对简单,反应条件温和可控,较易实现刺球型纳米粒子的大量合成并且适用于复杂的 TiO_2 纳米结构的改性,也可作为制备 TiO_2 核壳结构和改性掺杂结构的表面形貌的基本方法。将合成的 TiO_2 纳米刺球做光催化性能表征,相对于没有刻蚀-生长的 TiO_2 纳米球的光催化性能有了大大提高,扩展了该结构在光催化领域的应用。

采用囊泡作为软模板的方法制备 Au@SiO_2 核壳分离的纳米粒子。通过设计实验优化了实验条件,探索各种组分在制备过程中的作用和最佳用量。如:3-氨丙基三乙氧基硅烷 (APTES) 的加入与否决定了正硅酸四乙酯 (TEOS) 是否能在囊泡表面发生水解成壳;双十二烷基二甲基溴化铵 (DDAB) 的用量决定了

囊泡形成的效率和尺寸；TEOS 的用量和反应的温度决定了合成产物的形貌。

采用正己烷/DDAB/水三相形成的稳定微乳液滴作为模板，控制油溶性的 TEOS 在微乳液两相的界面上水解，从而制备出了 SiO_2 包裹水或水溶液的纳米溶胶的核壳结构。该方法的优点有：制备的核壳结构粒径分布好，水解反应的过程是自限制和自终止的过程，因此可以通过调控反应的时间，可选择性的得到表面多孔性各异的 SiO_2 壳层。

关键词： TiO_2 、 SiO_2 、溶胶-凝胶法、刻蚀-生长法、软模板法、反相微乳液法、核壳结构、刺球

Abstract

As a new kind of nanocomposites, the core-shell nanostructured materials gradually developed into an important research hot spot and development trend in the field of nanoscience. The reason, why scientists focused on core-shell nanostructures, is due to its prominent improved physicochemical properties compared with single component material, which can improve its application in various research fields. This paper introduces the sol-gel method and the reverse microemulsion method to fabricate the inert silica and photocatalytic activity titanium dioxide as the shell of the core-shell structure, respectively. Then, the etching-growth method was employed to treat the prepared titanium dioxide nanostructures, which the sea-urchin-like titanium dioxide nanostructures or core-shell nanostructures were prepared. Subsequently, the mechanism of the etching-growth method was studied and the photocatalytic activity between the varying degrees of etching-growth nanostructures was compared. At the same time, the merits and drawbacks to fabricate core-shell structures using the sol-gel method and reverse microemulsion method respectively were studied.

The titanium dioxide nanostructures with the stab surface were prepared by the etching - growth method. The scanning electron microscopy (SEM) and transmission electron microscopy (TEM) characterization results indicates that the core-shell nanostructures were clearly observed and the inside of them are porous. The data of dynamic light scattering (DLS) shows that the size distribution of the core-shell sea-urchin-like nanostructures is very good at 420 nm. At the same time, the sea-urchin-like TiO_2 after roasting show good photocatalytic property. The mechanism we preliminarily infered is that in a slow etching conditions, the porous nanostructures go through the Ostwald ripening process, which firstly they were etched then regenerated, resulting in the thermodynamically more stable structure. This method is much simple and the reaction conditions are mild and controllable relative to the hydrothermal synthesis, by which preparation a large number of the core-shell sea-urchin-like titanium dioxide nanostructures, application to modify of the titanium dioxide structures, core-shell structure and its doping structures can be easily achieved. The photocatalytic characterization was used to test the performance of titanium dioxide sea-urchin-like nanostructures. Relative to the original titanium dioxide nanospheres, the photocatalytic performance has been greatly improved,

which can widen the application of the structure.

The core-shell separation Au@SiO₂ nanoparticles were prepared by using vesicles as a soft template. Through the design of experiments to optimize the experimental conditions, we found the use of various reagents and their best dosage. The APTES ensure that TEOS hydrolyzed and nucleated on the vesicle surface; the amount of DDAB determines the efficiency and size of the vesicle formation; the TEOS concentration and the reaction temperature determines the morphology of the synthesized product.

The three-phase of Hexane/DDAB/water can form a stable microemulsion droplets, which can be a template to control the oil-soluble TEOS hydrolysis on the microemulsion interface and aqueous solution can be wrapped in the silica nanoshell. The advantages of this method are the size distribution of the prepared core-shell structure is good and the hydrolysis reaction is a process of self-limitation and self-termination. So one can control the reaction time to alternatively synthesize the silica shell with different porosity.

Keywords: titanium dioxide, silica, soft template method, reverse microemulsion method, etching-growth method, core-shell structure, core-shell separation, sea-urchin-like

第一章 前言

1.1 纳米材料概述

1.1.1 纳米材料的基本概念

“纳米”是一种长度的计量单位，它的长度是十亿分之一米，也就是 1 纳米等于 10^{-9} 米。纳米大小大约相当于 10-100 个原子紧密排列在一起的长度。纳米材料是在三维空间中至少有一维处于纳米尺度范围(1-100 nm)或者由该尺度范围的物质为基本结构单元所构成的超精细颗粒材料的总称^[1-2]。

根据纳米材料的物理形态划分，纳米材料大致可分为纳米粉末（纳米颗粒）、纳米纤维（纳米管和纳米线）、纳米膜、纳米块体和纳米相分离液体等五类。根据纳米材料的空间维数划分，纳米材料又可以分为以下四类：其一，零维、三维纳米材料，三维尺寸均为纳米量级的纳米粒子或人造原子被称为零维纳米材料，例如纳米粒子或团簇；其二，一维纳米材料，空间上两维尺寸均在纳米数量级的材料，例如纳米纤维为一维纳米材料；其三，二维纳米材料，空间上只有一维在纳米数量级的材料，如纳米膜（片、层）可以称为二维纳米材料^[3]。形态各异的纳米粒子备受科学研究工作者关注，使得纳米粒子的表面改性和核壳纳米结构等研究在纳米科技领域逐渐形成热点。

1.1.2 纳米材料的特性

由于纳米尺寸的物质具有与宏观物质所迥异的小尺寸效应、表面效应、量子尺寸效应和宏观量子隧道效应^[4-7]，因而纳米材料在光、电、磁、热、力学、机械等性能方面表现出异于普通材料的特性，在催化、滤光、光吸收、医药、磁介质及新材料等方面有广阔的应用前景^[8-9]。

1. 纳米材料的小尺寸效应^[10]

当纳米粒子的尺寸减小到一定临界值时，这个临界值等于或小于传导电子的

德布罗意波,这种小尺寸粒子的存在将会破坏周期性的边界条件继而引起一系列的物理和化学性质上的变化,例如磁性、光吸收、热阻、化学活性、内压、催化性及熔点等性质都比普通尺寸粒子发生巨大的变化,这就是纳米粒子的小尺寸效应。

研究证明,由于纳米材料尺寸小,内部的电子被局限在一个体积极其狭小的纳米空间,因此其电子输送受到严重限制,电子的平均自由程缩短,电子的局域性及相干性会增强,随着纳米粒子的尺寸大幅度下降,使纳米体系包含的原子数降低,引起宏观固定的准连续能带消失,从而表现为分裂的能级,这便使纳米体系的光学、热学、电学、磁学等物理性质比常规材料有所不同,进而出现许多新奇特性的纳米材料被广泛运用到工业生产和先进科学技术中。例如,被小尺寸限制的金属纳米粒子的熔点远远低于块状本体,此特性可作为粉体冶金工业的新工艺;利用等离子共振频移随颗粒尺寸变化的性质,可以改变颗粒尺寸,进一步控制吸收峰的位置向所需要的波段移动,制造出在某一种频宽的微波吸收的特殊材料,用于电磁屏蔽和隐形飞机等^[11]。

2. 纳米材料的表面效应^[12-14]

伴随着纳米粒子尺寸的变小,纳米粒子的总原子数呈现数量级的变化,纳米粒子表面的原子数与总原子数之比急剧增大,由于纳米粒子的表面张力和表面能也随之增大后就会引起材料的性质上的变化,这就是纳米材料的表面效应^[15-16]。纳米粒子尺寸由 20 nm 变成 10 nm 时,原子总数减小到十分之一,表面原子所占比例变大到原来的两倍,从表 1.1 可以看出,随粒径减小,表面原子数迅速增加,以此同时,粒子尺寸越小,粒子表面的原子数所占总原子数比例越大,表面原子的晶体场环境和结合能与内部原子表现性质有差别,由于大量表面原子周围缺少相邻的原子与之形成化学键,便产生许多悬空键,因而具有不饱和的性质,随着粒径的减小,纳米粒子的表面积、表面能的都将迅速增加,促使纳米粒子极其易于外界其他原子产生反应,因而表现出不同于普通粒子的物理性质,化学活性和催化活性^[17-18]。

表 1.1 不同尺寸的纳米粒子的总原子数和表面原子所占比例

Table 1.1 The total atomic number and proportion of surface atomic of the different sizes nanoparticles

粒径 (nm)	原子总数 (个)	表面原子所占比例
20	2.5×10^5	10%
10	3.0×10^4	20%
5	4.0×10^3	40%
2	2.5×10^2	80%
1	30	99%

3. 纳米材料的量子尺寸效应^[19-21]

当粒子的尺寸下降到一定值时, 电子能级与费米能级接近会导致粒子中的准连续能级转变成离散能级, 常常将这种粒子能级变化的现象称为量子尺寸效应。半导体纳米材料就会表现出量子尺寸效应, 半导体中的电子态在体相材料为连续能带, 而随着半导体纳米粒子尺寸的不断减小, 原本连续能带就过渡到具有分立结构的能级状态, 这种能级变化的粒子不仅具有不连续的被占据地最高分子轨道能级, 还具有没被占据的最低分子轨道能级, 表现在吸收光谱上就是从没有结构特征的宽吸收带逐渐变化到具有结构特征的特征吸收峰, 纳米粒子的一系列特殊性质都是由在纳米粒子中处于分立状态的量子化能级中的电子波动性导致的, 譬如较高的非线性光学、特异性催化和光催化性质等^[19-21]。

4. 纳米材料的宏观量子隧道效应^[22-23]

隧道效应就是微观粒子具有贯穿势垒的能力, 电子的波粒二象性使其产生了隧道效应, 研究发现一些宏观量, 例如微粒的磁化强度、电荷以及量子相干器件中的磁通量等也有隧道效应, 它们的变化来自于穿越宏观系统的势垒, 常称之为宏观的量子隧道效应, 这个理论可以被用来定性解释超细镍微粒在低温下如何保持超顺磁性等^[25]。

1.1.3 纳米复合材料的简介

由于纳米材料的组分单一性质, 使其在工业生产中的实际应用受到极大限

Degree papers are in the "[Xiamen University Electronic Theses and Dissertations Database](#)". Full texts are available in the following ways:

1. If your library is a CALIS member libraries, please log on <http://etd.calis.edu.cn/> and submit requests online, or consult the interlibrary loan department in your library.
2. For users of non-CALIS member libraries, please mail to etd@xmu.edu.cn for delivery details.

厦门大学博硕士论文摘要库